

E K U

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

02.06.00
JP00/3582

#2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 6月 4日

27 JUL 2000

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第157604号

出 願 人
Applicant(s):

三井化学株式会社
松下電器産業株式会社

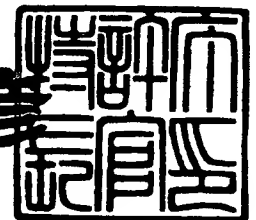
09/920586

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月29日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3051999

【書類名】 特許願

【整理番号】 S01665M128

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 580番32 三井化学株式会社内

【氏名】 三田 聡子

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075524

【氏名又は名称】 中嶋 重光

【選任した代理人】

【識別番号】 100070493

【氏名又は名称】 山口 和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 059846

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9807060

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コンデンサ用非水電解液、およびそれを用いたコンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質および式 (1) で表される Si 含有基を有する化合物を含む電解質溶媒

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～6 の炭化水素基、および炭素数 1～6 のオキシ炭化水素基からなる群から選ばれる 1 個の基であって、その炭化水素基の炭化水素部は鎖状であっても環状であってもよく、また炭化水素部は飽和であっても不飽和であってもよく、さらにその水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよく、また R^1 、 R^2 および R^3 は互いに同一であっても異なってもよい)

とからなることを特徴とするコンデンサ用非水電解液。

【請求項 2】

前記の式 (1) で表される Si 含有基の R^1 、 R^2 および R^3 が、炭素数 1～6 の飽和または不飽和の炭化水素基であることを特徴とする請求項 1 に記載のコンデンサ用非水電解液。

【請求項 3】

前記の式 (1) で表される Si 含有基の R^1 、 R^2 および R^3 が、炭素数 1～3 のアルキル基であって、かつそれらが同一であることを特徴とする請求項 1 に記載のコンデンサ用非水電解液。

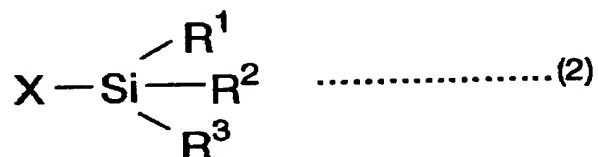
【請求項 4】

前記の式 (1) で表される Si 含有基の R^1 、 R^2 および R^3 が、メチル基、エチル基、およびトリフロロメチル基からなる群から選ばれるいずれかの基であることを特徴とする請求項 1 に記載のコンデンサ用非水電解液。

【請求項 5】

前記の式(1)で表されるSi含有基を有する化合物が、式(2)で表され、

【化2】



ここでXは、式(3)～(12)からなる群から選ばれるいずれかの基であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のコンデンサ用非水電解液。

(a)

【化3】



(式(3)において、水素の一部が炭素数1～4の飽和または不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子で置換されているもよい)

(b)

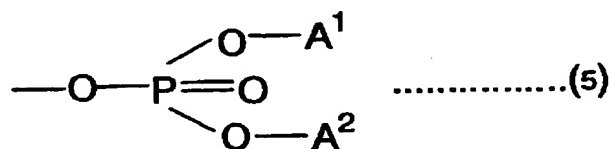
【化4】



(式(4)において、水素の一部が炭素数1～4の飽和または不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子で置換されているもよい)

(c)

【化5】



(式(5)において、 A^1 および A^2 は、炭素数1～6の飽和または不飽和の炭化

水素基または前記の式(1)で表されるSi含有基であって、互いに同一であっても異なってもよい)

(d)

【化6】



(式(6)において、水素の一部が炭素数1~4の飽和または不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子または前記の式(1)で表されるSi含有基で置換されていてもよい)

(e)

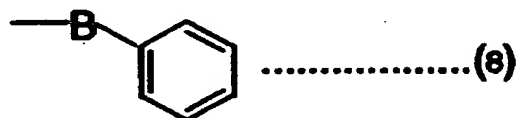
【化7】



(式(7)において、ベンゼン環を構成する水素の一部が炭素数1~4の飽和または不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子または前記の式(1)で表されるSi含有基で置換されていてもよい)

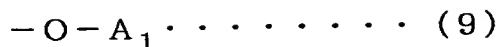
(f)

【化8】



(式(8)において、Bは-NH-、-N(CH₃)-、-CH₂-、-CO-、-S-、-SO₂-からなる群から選ばれる2価の基であって、またベンゼン環を構成する水素の一部が炭素数1~4の飽和または不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子または前記の式(1)で表されるSi含有基で置換されていてもよい)

(g)



(式(9)において、 A_1 は、炭素数1～6の1価の飽和または不飽和の炭化水素基または前記の式(1)で表されるSi含有基であって、また前記の炭化水素基は鎖状であっても環状であってもよい)

(h)



(式(10)において、Bおよび A_1 は、各々式(8)および(9)で示した基と同じである)

(i)



(式(11)において、Dは、ハロゲン原子、水素原子、炭素数1～6の1価の飽和または不飽和の炭化水素基、アセチル基、および式(1)で表されるSi含有基からなる群から選ばれる基であって、炭化水素基の一部の水素原子がハロゲン原子またはアルコキシ基で置換されていてもよい)

(j)



(式(12)において、BおよびDは、各々式(8)および式(11)で示した基と同じである)

【請求項6】

前記の式(2)で表される化合物が、3-トリアルキルシリル-2-オキサゾリジノン、N-トリアルキルシリルイミダゾール、トリス(トリアルキルシリル)ホスフェート、トリアルキルククロシラン、トリフルオロアルキルトリアルキルシラン、アセチルトリアルキルシラン、フェニルチオトリアルキルシランからなる群から選ばれるいずれかの化合物であることを特徴とする請求項5に記載のコンデンサ用非水電解液。

【請求項7】

前記の式(2)で表される化合物が、3-トリメチルシリル-2-オキサゾリジノン、N-トリメチルシリルイミダゾール、トリス(トリメチルシリル)ホスフェート、およびトリメチルククロシランからなる群から選ばれるいずれかの化

合物であることを特徴とする請求項 5 に記載のコンデンサ用非水電解液。

【請求項 8】

前記の電解質溶媒が、式 (2) で表される化合物と、環状炭酸エステルおよび／またはリン酸エステルとの混合溶媒であることを特徴とする請求項 5～7 のいずれかに記載のコンデンサ用非水電解液。

【請求項 9】

前記の電解質溶媒が、式 (2) で表される化合物を 0.01～50 重量%含有していることを特徴とする請求項 5～8 のいずれかに記載のコンデンサ用非水電解液。

【請求項 10】

請求項 1～7 のいずれかに記載のコンデンサ用非水電解液を含むことを特徴とするコンデンサ。

【請求項 11】

請求項 1～7 のいずれかに記載のコンデンサ用非水電解液を含むことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、Si 化合物を含むコンデンサ用非水電解液およびそれを用いたコンデンサに関し、さらに詳しくは、エネルギー密度が高く、耐電圧および充放電サイクル特性に優れたコンデンサ用非水電解液およびそれを用いたコンデンサに関する。この非水電解液は、特に電気二重層コンデンサ用に好適である。

【0002】

【従来の技術】

電気二重層コンデンサは、電池とコンデンサとの中間容量を持つ小電力の直流電源であって、IC やメモリのバックアップ電源、二次電池の補助や代替用として広く使用されている。近年、カメラ一体型 VTR、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の新しく出現してきたポータブル電子機器へその電気二重層コンデンサを利用することが考えられ、そのために電気二重層コンデンサの高エネルギー

一密度化が要求されている。

【0003】

この電気二重層コンデンサは、蓄電池のように化学変化を電気エネルギーに変換するものではなく、電極と電解液との界面に生じる電気二重層の大きな容量を利用し、この二重層の電荷を電池の充放電と同じように出し入れすることで電源として作用するものである。

【0004】

このような電気二重層コンデンサは、2枚の電極とセパレータと通常耐食性の電解液とで構成されている。すなわち、活性炭のような表面積の大きな材料とフッ素樹脂などの結着剤とから成形した2枚の電極が、多孔性セパレータを介して対向するように配置され、この電極と多孔性セパレータとの間、並びに多孔性セパレータ内を電解液で満たした構造になっている。

【0005】

その電解液としては、水溶液系電解液と有機溶媒系電解液（非水電解液）とが用いられているが、水溶液系電解液は、耐電圧が約1.2Vと低く、高エネルギー密度を要求する電気二重層コンデンサには適していない。これに対し、有機溶媒系電解液（非水電解液）は、水溶液系電解液に比べ、耐電圧が高いため、高エネルギー密度のコンデンサが得られる可能性がある。

【0006】

従来、非水電解液としては、一般に高誘電率である環状炭酸エステルなどの非水溶媒に4フッ化ほう酸化合物、4エチルアンモニウム化合物などの電解質を混合溶解して製造されてきた。しかし、環状炭酸エステル溶媒は、高温で脱炭酸分解反応が起こり、それに伴って多量のガスが発生することから、コンデンサの寿命を短縮すると言われている。また、その電解液は、耐電圧が十分とは云えず、一層の充放電サイクル特性の改良が求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、電解液溶媒からのガス発生が少なく、耐電圧および充放電サイクル特性に優れ、かつ安全性にも優れたコンデンサ用非水電解液およびそれを

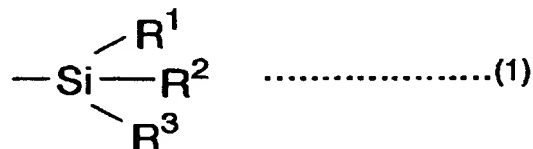
用いたコンデンサの提供を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、電解質および式(1)で表されるSi含有基を有する化合物を含む電解質溶媒とからなるコンデンサ用非水電解液に関する。

【化9】



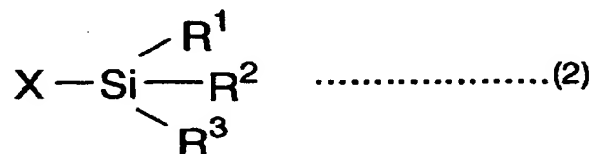
【0009】

ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6の炭化水素基、および炭素数1～6のオキシ炭化水素基からなる群から選ばれる1価の基であって、その炭化水素基の炭化水素部は鎖状であっても環状であってもよく、また炭化水素部は飽和であっても不飽和であってもよく、さらにその水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよい。また R^1 、 R^2 および R^3 は互いに同一であっても異なってもよい。

【0010】

前記の式(1)で表されるSi含有基を有する化合物は、式(2)で表され、

【化10】



ここでXは、後述するように、オキサゾリジノン基、イミダゾール基、ホスフェート基、フェニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等々からなる群から選ばれる基である。

【0011】

それ等の化合物の中でも、特に3-トリアルキルシリル-2-オキサゾリジノン、N-トリアルキルシリルイミダゾール、トリス(トリアルキルシリル)ホスフェート、トリアルキルククロシラン、トリフルオロアルキルトリアルキルシラ

ン、アセチルトリアルキシルシラン、フェニルチオトリアルキシルシランが電解質溶媒として好ましい。

【0012】

また、そのSi含有基を含む化合物は、他の溶媒、例えば環状炭酸エステルやリン酸エステルとの混合溶媒の形で使われることが好ましく、混合溶媒中に0.01～50重量%を占めるよう添加されることが望ましい。

【0013】

また本発明は、前記の非水電解液を含むコンデンサに関し、特に電気二重層コンデンサに関するものである。

【0014】

【発明の具体的な説明】

次に本発明に係る非水電解液、およびそれを用いたコンデンサの構成について具体的に説明する。

Si 化 合 物

本発明に係る非水電解液は、次に示す式(1)で表されるSi含有基を有する化合物を溶媒として含んでいる。

【0015】

【化11】



【0016】

ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基のような炭化水素基、および炭素数1～6のアルコキシ基のようなオキシ炭化水素基からなる群から選ばれる1価の基であって、その炭化水素基の炭化水素部は鎖状であってもフェニル基のように環状であってもよく、また飽和または不飽和であってもよく、さらにその水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0017】

好ましくは、 R^1 、 R^2 および R^3 は、炭素数1～6の飽和または不飽和の炭化水素基であって、より好ましくは炭素数1～3のアルキル基である。また、アルキル基の水素が全部ハロゲン原子、特にフッ素原子に置換された基であってもよい。これらの基は、互いに同一であっても異なってもよいが、いずれも同一である場合が好ましい。

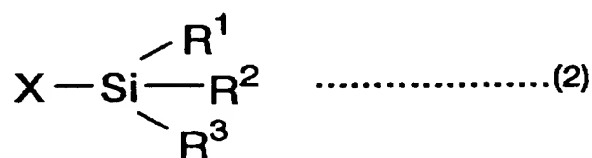
【0018】

そのような基の例として、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリフルオロメチルシリル基等を挙げることができる。

【0019】

このような式(1)で表されるSi含有基を有するSi化合物は、次の一般式(2)で示される。

【化12】



ここで、Xは次に説明する式(3)～(12)の中から任意に選択され、化合物(a)～(j)を形成する。

【0020】

(a) オキサゾリジノン化合物

【化13】



式(3)において、水素の一部が炭素数1～4の飽和または不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0021】

この基を有する化合物の具体例として、3-トリメチルシリル-2-オキサゾリジノン、3-トリメチルシリル-4-トリフルオロメチル-2-オキサゾリジ

ノン、3-トリエチルシリル-2-オキサゾリジノン等が挙げられる。

【0022】

(b) イミダゾール化合物

【化14】



式(4)において、水素の一部が炭素数1~4の飽和または不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、またはハロゲン原子で置換されていてもよい。

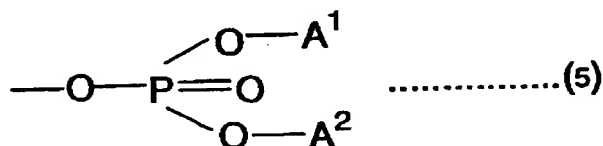
【0023】

この基を有する化合物の具体例として、N-トリメチルシリルイミダゾール、N-トリメチルシリル-4-メチル-イミダゾール、N-トリエチルシリルイミダゾール等が挙げられる。

【0024】

(c) ホスフェート化合物

【化15】



式(5)において、 A^1 および A^2 は、炭素数1~6の飽和または不飽和の炭化水素基または前記の式(1)で表されるSi含有基であって、互いに同一であっても異なってもよい。

【0025】

この基を有する化合物の具体例として、トリス(トリメチルシリル)ホスフェート、トリス(トリエチルシリル)ホスフェート、トリメチルシリルジメチルホスフェート、トリメチルシリルジアリルホスフェート等が挙げられる。

【0026】

(d) カーボネート化合物

【化 16】



式(6)において、水素の一部が炭素数1~4の飽和または不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子または前記の式(1)で表されるSi含有基で置換されていてもよい。

【0027】

この基を有する化合物の具体例として、4-トリメチルシリル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-トリメチルシリル-5-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン等が挙げられる。

【0028】

(e) フェニル化合物(1)

【化 17】



式(7)において、ベンゼン環を構成する水素の一部が炭素数1~4の飽和または不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子または前記の式(1)で表されるSi含有基で置換されていてもよい。

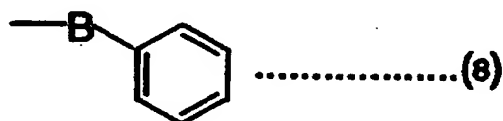
【0029】

この基を有する化合物の具体例として、フェニルトリメチルシラン、フェニルトリエチルシラン、フェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0030】

(f) フェニル化合物(2)

【化 18】



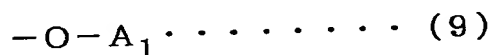
式(8)において、Bは $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ からなる群から選ばれる2価の基であって、またベンゼン環を構成する水素の一部が炭素数1~4の飽和または不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子または前記の式(1)で表されるSi含有基で置換されていてもよい。

【0031】

この基を有する化合物の具体例として、フェニルチオトリメチルシラン、フェニルチオトリエチルシラン等が挙げられる。

【0032】

(g) エーテル化合物(1)



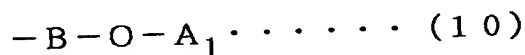
式(9)において、 A_1 は、炭素数1~6の1価の飽和または不飽和の炭化水素基または前記の式(1)で表されるSi含有基であって、前記の炭化水素基は鎖状であっても環状であってもよい。

【0033】

この基を有する化合物の具体例として、メトキシトリメチルシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ペンタメチルジシラン等が挙げられる。

【0034】

(h) エーテル化合物(2)



式(10)において、Bおよび A_1 は、各々式(8)および(9)で示した基と同じである。

この基を有する化合物の具体例として、メトキシメチルトリメチルシラン等が挙げられる。

【0035】

(i) その他化合物(1)



式(11)において、Dは、ハロゲン原子、水素原子、炭素数1~6の飽和または不飽和の炭化水素基、アセチル基、および式(1)で表されるSi含有基か

らなる群から選ばれる基である。また炭化水素基の水素原子の一部がハロゲン原子またはアルコキシ基で置換されていてもよい。

【0036】

この基を有する化合物の具体例として、トリメチルクロロシラン、ブチルジフェニルクロロシラン、トリフルオロメチルトリメチルシラン、アセチルトリメチルシラン、3-トリメチルシリルシクロペンテン等が挙げられる。

【0037】

(j) その他化合物 (2)



式 (12) において、B および D は、各々式 (8) および式 (11) で示した基と同じである。

この基を有する化合物の具体例として、ヘキサメチルジシラザン等が挙げられる。

【0038】

本発明では、前記の Si 化合物中、N-トリメチルシリルイミダゾール、3-トリメチルシリル-2-オキサゾリジノン、トリメチルクロロシラン、トリス (トリメチルシリル) ホスフェートが特に好ましい。

なお、Si 化合物は、1 種を単独で使用しても、あるいは 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0039】

このような式 (2) で表される Si 化合物は、耐酸性に優れ、かつ空气中に放置しても酸化されにくく、かつ化学的に安定で、通常の保存状態で水と反応したり、金属リチウムのような反応性の高い物質と反応する可能性も小さい。さらに、このような Si 化合物は、物理的に安全で、熱分解されにくく、難燃性で、電気化学的な酸化・還元を受けにくいという特性を有している。一方、これら Si 化合物は、引火点が比較的に高いので、火災に対する安全性も高い。

【0040】

電 解 質 溶 媒

本発明では、電解質溶媒として、前記の Si 化合物が単独で、あるいは Si 化

合物と他の溶媒とを組み合わせた混合溶媒の形で用いられる。混合溶媒として使用する場合には、式(2)で表されるSi化合物が、溶媒中に0.01~50重量%、好ましくは0.1~30重量%混合される。この範囲内であると、電気化学的にも物理的にも安定な電解質溶媒が形成され、難燃性のある溶媒となるので好ましい。

【0041】

混合溶媒に使用できる他の溶媒としては、次に例示する環状炭酸エステル類、鎖状炭酸エステル類、環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、リン酸エステル類、含イオウ化合物等の中から任意に選択して使用することができる。

【0042】

(1) 環状炭酸エステル類：

エチレンカーボネート(1,3-ジオキサラン-2-オン)、プロピレンカーボネート(4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オン)、ブチレンカーボネート(4,5-ジメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン)、ビニレンカーボネートなど。

【0043】

また、モノフルオロメチルエチレンカーボネート、ジフルオロメチルエチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネートなどのハロゲン原子置換アルキルを有する環状炭酸エステルであってもよい。

【0044】

(2) 鎖状炭酸エステル類：

ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなど。

【0045】

(3) 環状エステル類：

γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、3-メチル- γ -ブチロラクトン、2-メチル- γ -ブチロラクトンなど。

【0046】

(4) 鎖状エステル類:

蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、吉草酸メチルなど。

【0047】

(5) 環状エーテル類:

1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキソラン、2-メチル-1,3-ジオキソランなど。

【0048】

(6) 鎖状エーテル類:

1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジプロピルエーテルなど。

【0049】

(7) リン酸エステル類:

リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリアリルなど。

(8) 含イオウ化合物類:

スルホランなど。

【0050】

これらの溶媒の中では、環状炭酸エステルおよび／またはリン酸エステルの使用が、充放電サイクルおよび難燃性を一層改良する上で好ましい。また、これらの溶媒は、1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0051】

電 解 質

本発明に係る非水電解液中に含まれる電解質としては、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、その他を使用することができる。それらは、単独で使用することもできるし、また2種類以上を組み合わせ使用することもできる。具体的には、次の化合物を例示することができる。

【0052】

(1) アンモニウム塩:

4フッ化ほう酸4ブチルアンモニウム $((C_4H_9)_4NBF_4)$ 、4フッ化ほう酸4エチルアンモニウム $((C_2H_5)_4NBF_4)$ 、4フッ化ほう酸3エチル1メチルアンモニウム $((C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4)$ 、6フッ化リン酸4ブチルアンモニウム $((C_4H_9)_4NPF_6)$ 、6フッ化リン酸4エチルアンモニウム $((C_2H_5)_4NPF_6)$ 、6フッ化リン酸3エチル1メチルアンモニウム $((C_2H_5)_3(CH_3)NPF_6)$ など。

【0053】

(2) ホスホニウム塩:

4フッ化ほう酸4ブチルホスホニウム $((C_4H_9)_4PBF_4)$ 、4フッ化ほう酸4エチルホスホニウム $((C_2H_5)_4PBF_4)$ 、6フッ化リン酸4ブチルホスホニウム $((C_4H_9)_4PPF_6)$ 、6フッ化リン酸4エチルホスホニウム $((C_2H_5)_4PPF_6)$ など。

(3) その他、国際公開番号WO95/15572号公報記載の電解質など。

【0054】

これらの化合物の中でも、 $(C_4H_9)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4$ の使用が好ましい。電解質は、電解液中に通常0.1~3モル/リットル、好ましくは、0.3~1.5モル/リットルの量で含まれていることが望ましい。

【0055】

コンデンサ

本発明に係わる非水電解液は、アルミ電解コンデンサを含むコンデンサ一般に使用できるが、特に電気二重層コンデンサに好適に使用できる。

【0056】

電気二重層コンデンサの構造は、2枚の電極とセパレータと通常耐食性の電解液とから構成されている。具体的には、2枚の電極がセパレータを介して対向するように配置されており、この電極と多孔性セパレータとの間、並びに多孔性セパレータ内には電解液が満たされている。

【0057】

電極は、活性炭のような表面積の大きな材料とフッ素樹脂などの結着剤とから形成される。その電極材料として好ましく使用される活性炭は、フェノール系、ピッチ系、ポリアクリロニトリル系、ヤシガラ系などの繊維状または粉末状のものが一般に用いられ、通常、比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが好ましい。また、その活性炭は、水蒸気賦活処理法やアルカリ賦活処理法などの方法によって賦活処理がなされてから使用されている。

【0058】

結着剤としては、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルピロリドン、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポロアクリル酸等が使用され、この結着剤によって電極材料を結合させ、形状を整え、電極が製造されている。

【0059】

また、電極は、通常前記した電極材料（活物質）と集電体とを組み合わせ用いられることが多く、その集電体としては例えばアルミニウム箔が好ましく用いられる。一方、セパレータとしては、ポリエチレンやポリプロピレン製の多孔性フィルムや、クラフト紙や、マニラ紙が好適に使用されている。

【0060】

電気二重層コンデンサは、捲回型、特公平3-51284号公報などに記載のコイン型、特開平8-78291号公報などに記載の積層型など、種々の構造のものが知られており、本発明に係わる非水電解液はいずれの構造体にも同様の効果をもたらすことができる。

【0061】

一例として、捲回形電気二重層コンデンサ素子の構成を説明すると、コンデンサ素子は陽極側リード線を接続した陽極側分極性電極と、陰極側リード線を接続した陰極側分極性電極とを、その間にセパレータを介在し捲回されている。陽極側リード線と陰極側リード線にはゴム製の封口部材が取り付けられており、このコンデンサ素子は駆動用電解液で含浸させた後、アルミニウム製有底円筒状金属ケース内に挿入し収納されている。この金属ケースの開口部に横絞り加工とカーリング加工を施すことによって、封口部材が金属ケースの開口部に封着されて密

閉されている。

【0062】

【実施例】

次に本発明を実施例を通してより具体的に説明するが、本発明はそれら実施例により何等限定されるものではない。

【0063】

(実施例1)

プロピレンカーボネートとN-トリメチルシリルイミダゾールとを、重量比で95:5の割合で混合した混合溶媒に、4フッ化ほう酸4エチルアンモニウム ($(C_2H_5)_4NBF_4$) 2.71 g (0.0125モル) を溶解し、電解質濃度0.5モル/リットルの電解液を25ミリリットル調製した。得られた電解液について漏れ電流量を測定し、その結果を表1に記した。

【0064】

ここで、漏れ電流量は次の方法で測定した。作用極および対極に活性炭電極を使用し、参照極にAg/Ag+電極を使用した3極式耐電圧測定セルに前記の電解液を入れ、ポテンショガルバナスタットで2.0Vの電位をかけ、流れる電流量が一定となったときの電流量を漏れ電流量として測定した。

【0065】

(実施例2)

実施例1において、プロピレンカーボネートの代わりにリン酸トリメチルを用いた以外は実施例1と同様に行い、得られた電解液の漏れ電流量を測定し、その結果を表1に併せて記した。

【0066】

(実施例3)

実施例1において、N-トリメチルシリルイミダゾールの代わりに3-トリメチルシリル-2-オキサゾリジノンを用いた以外は実施例1と同様に行い、得られた電解液の漏れ電流量を測定し、その結果を表1に併せて記した。

【0067】

(実施例4)

実施例 1 において、N-トリメチルシリルイミダゾールの代わりにトリス（トリメチルシリル）ホスフェートを用いた以外は実施例 1 と同様に行い、得られた電解液の漏れ電流量を測定し、その結果を表 1 に併せて記した。

【0068】

（実施例 5）

実施例 4 において、プロピレンカーボネートの代わりにリン酸トリメチルを用いた以外は実施例 4 と同様に操作し、得られた電解液の漏れ電流量を測定し、その結果を表 1 に併せて記した。

【0069】

（実施例 6）

実施例 5 において、リン酸トリメチルとトリス（トリメチルシリル）フォスフェートとを、重量比 99 : 1 の割合で混合した混合溶媒を用いた以外は実施例 5 と同様の操作を行った。得られた電解液の漏れ電流量を測定し、その結果を表 1 に併せて記した。

【0070】

（実施例 7）

実施例 2 において、N-トリメチルシリルイミダゾールの代わりにトリメチルクロロシランを用いた以外は実施例 2 と同様に操作した。得られた電解液の漏れ電流量を測定し、その結果を表 1 に併せて記した。

【0071】

（比較例 1）

実施例 1 において、プロピレンカーボネートと N-トリメチルシリルイミダゾールの混合溶媒の代わりに、プロピレンカーボネートのみを用いた以外は実施例 1 と同様に操作して電解液を調製した。得られた電解液の漏れ電流量を測定し、その結果を表 1 に併せて記した。

【0072】

【表 1】

	電解質溶媒の種類 (重量比)	漏れ電流量 (μ A)
実施例 1	プロピレンカーボネート : N-トリメチルシリルイミダゾール =95 : 5	180
実施例 2	リン酸トリメチル : N-トリメチルシリルイミダゾール =95 : 5	270
実施例 3	プロピレンカーボネート : 3-トリメチルシリル-2-オキサゾリシノン =95 : 5	270
実施例 4	プロピレンカーボネート : トリス(トリメチルシリル)ホスフェート =95 : 5	90
実施例 5	リン酸トリメチル : トリス(トリメチルシリル)ホスフェート =95 : 5	140
実施例 6	リン酸トリメチル : トリス(トリメチルシリル)ホスフェート =99 : 1	250
実施例 7	リン酸トリメチル : トリメチルクロロシラン =95 : 5	150
比較例 1	プロピレンカーボネート =100	280

【0073】

表 1 より、実施例 1 ～ 7 の電解液は比較例 1 の電解液に比べ漏れ電流量が少ないことから、耐電圧に優れていることがわかった。

【0074】

【発明の効果】

本発明に係る非水電解液は、Si 化合物を含む電解質溶媒を使用しているために、コンデンサ用電解液として利用した場合、高温でのガス発生が少なく、耐電

圧が高く、充放電サイクル特性に優れた電解液となる。

また、その電解質溶媒は、従来使用されている1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、1,2-ジエトキシエタンなどの溶媒よりも、引火点が高く、それだけ火災に対する安全性が向上している。

【0075】

このような非水電解液を用いたコンデンサは、耐電圧が高く、充放電サイクル特性に優れ、かつエネルギー密度が高いコンデンサを得ることができる。またこのコンデンサは、長寿命で安全性が高く、これらのことから特に電気二重層コンデンサに好適である。

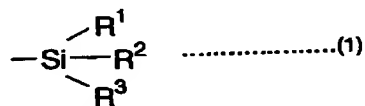
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電解液溶媒からのガス発生が少なく、耐電圧および充放電サイクル特性に優れ、かつ安全性にも優れたコンデンサ用非水電解液およびそれを用いたコンデンサの提供を目的とする。

【解決手段】 電解質溶媒として式(1)で表されるSi含有基を有する化合物を使用した非水溶媒であって、またそれを含むコンデンサとすること。

【化1】



ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は、水素、ハロゲン、炭素数1～6の炭化水素基、炭素数1～6のオキシ炭化水素基等である。その化合物中でも、3-トリアルキルシリル-2-オキサゾリジノン、N-トリアルキルシリルイミダゾール、トリス(トリアルキルシリル)ホスフェート、トリアルキルククロシラン、トリフルオロアルキルトリアルキルシラン、アセチルトリアルキルシラン、フェニルチオトリアルキルシランが好ましい。この化合物は、環状炭酸エステル、リン酸エステル等と混合して使われると、電気二重層コンデンサの電解質溶媒として好適である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成 11 年 特許願 第 157604 号
受付番号	59900529245
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成 11 年 6 月 9 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 6月 4日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名	三井化学株式会社

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社

